

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 729 673

(21) N° d'enregistrement national :

95 00821

(51) Int Cl⁶ : C 11 D 3/12, 3/48, 7/20

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 25.01.95.

(30) Priorité :

(43) Date de la mise à disposition du public de la
demande : 26.07.96 Bulletin 96/30.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule.*

(60) Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

(71) Demandeur(s) : RHONE POULENC CHIMIE — FR.

(72) Inventeur(s) : CHOPIN THIERRY et CUIF JEAN
PIERRE.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire :

(54) COMPOSITION DÉTERGENTE CONTENANT DU DIOXYDE DE TITANE A FONCTION BACTERICIDE ET
PHOTO-OXYDANTE.

(57) L'invention concerne une composition détergente
contenant du dioxyde de titane sous forme de particules
élémentaires de taille inférieure à 100 nm et de surface
spécifique supérieure à 150 m²/g.
Elle concerne également l'utilisation dudit dioxyde de ti-
tane comme agent bactéricide et photo-oxydant dans une
composition détergente.

FR 2 729 673 - A1



COMPOSITION DETERGENTE CONTENANT DU DIOXYDE DE TITANE A FONCTION BACTERICIDE ET PHOTO-OXYDANTE

5

L'invention concerne une composition détergente contenant du dioxyde de titane sous forme de particules élémentaires de taille inférieure à 100 nm et de surface spécifique supérieure à 150 m²/g.

Elle concerne également l'utilisation dudit dioxyde de titane comme agent
10 bactéricide et photo-oxydant dans une composition détergente.

Dans tout type de détergence, que ce soit pour le lavage du linge ou celui de surfaces industrielles telles que carrelages, vitres..., il est essentiel de pouvoir détruire les micro-organismes comme les bactéries, algues, champignons microscopiques, résidus de cellules animales ou végétales ..., qui peuvent causer
15 des risques pour la santé humaine.

Dans des domaines d'application autres que la détergence, un certain nombre de techniques sont connues pour éliminer ces micro-organismes, telles que l'irradiation sous rayonnement Gamma ou UV, la congélation, la stérilisation par chauffage.... Cependant, ces techniques sont difficilement applicables en
20 détergence et on privilégie en général les agents chimiques bactéricides et en particulier les agents oxydants comme l'eau oxygénée ou l'eau de Javel. Ces produits chimiques peuvent cependant présenter des inconvénients comme, par exemple, ceux d'abimer le linge ou de difficilement s'éliminer des eaux usées (chlore).

25 Le but de la présente invention est de proposer un moyen autre que les agents chimiques pour éliminer les micro-organismes en détergence.

Dans ce but, l'invention concerne une composition détergente comprenant du dioxyde de titane, ainsi que l'utilisation de dioxyde de titane comme agent bactéricide et photo-oxydant dans une composition détergente.

30

L'invention concerne tout d'abord une composition détergente caractérisée en ce qu'elle contient du dioxyde de titane sous forme de particules élémentaires de taille inférieure à 100 nm, de préférence inférieure à 70 nm, tout particulièrement de l'ordre de 20 à 60 nm et de surface spécifique supérieure à
35 150 m²/g, de préférence supérieure à 200 m²/g, tout particulièrement de l'ordre de 200 à 300 m²/g.

Le dioxyde de titane a une action photocatalytique en milieu aqueux et en présence de rayons UV, avec libération d'espèces oxydantes, qui peuvent avoir

un effet bactéricide ou de dégradation des salissures. Le dioxyde de titane est également un activateur de blanchiment, en particulier un activateur de la décomposition de l'eau oxygénée avec libération d'espèces plus oxydantes.

5 La surface spécifique décrite précédemment est une surface BET. On entend par surface BET, la surface spécifique déterminée par adsorption d'azote conformément à la norme ASTM D 3663-78 établie à partir de la méthode BRUNAUER - EMMETT - TELLER décrite dans le périodique "The Journal of the American Society", 60, 309 (1938).

10 La taille des particules élémentaires de dioxyde de titane selon l'invention est mesurée par microscopie électronique par transmission (MET).

La nature des particules élémentaires de dioxyde de titane est préférentiellement l'anatase.

15 Lesdites particules élémentaires de dioxyde de titane peuvent être présentes, au sein de la composition détergente aussi bien sous forme d'agrégats que de particules individualisées, comme en dispersion colloïdale, selon la nature physique de la composition détergente.

20 Ainsi, par exemple, si la composition détergente est une poudre, les particules élémentaires de dioxyde de titane seront généralement présentes sous forme d'agrégats. Elles peuvent aussi être déposées à la surface d'une substance inorganique inerte vis-à-vis du dioxyde de titane telle que du carbonate de métal alcalin.

25 Si la composition détergente est liquide, les particules élémentaires de dioxyde de titane peuvent être parfaitement individualisées et bien séparées les unes des autres. Ainsi, lesdites particules élémentaires de dioxyde de titane peuvent se présenter sous forme d'une dispersion colloïdale.

30 Par dispersion colloïdale, on entend ici et pour toute la description tout système constitué de fines particules de dimension colloïdale à base d'oxyde et/ou d'oxyde hydraté (hydroxyde) de titane, en suspension dans une phase liquide notamment aqueuse. Le titane peut se trouver soit totalement sous forme de colloïdes, soit simultanément sous forme d'ions et de colloïdes, sans toutefois que la proportion représentée par la forme ionique n'excède 10% environ du total du titane dans la dispersion colloïdale. Selon l'invention, on met de préférence en oeuvre des dispersions colloïdales dans lesquelles le titane est totalement sous
35 forme colloïdale.

Cette dispersion colloïdale présente en général un taux d'extrait sec compris entre 5 et 30%, de préférence compris entre 10 et 20% en poids.

Les particules élémentaires de dioxyde de titane selon l'invention, soit sous forme d'agrégats, soit sous forme de particules individualisées, peuvent être obtenues par tout moyen connu de l'homme du métier.

Ainsi, elles peuvent être obtenues par hydrolyse d'un composé du titane, puis récupération du solide formé au cours de cette hydrolyse.

Le composé du titane hydrolysé peut être choisi parmi les halogénures, les oxyhalogénures, les nitrates, les alcoxydes ou les sulfates de titane.

L'opération d'hydrolyse peut être réalisée par chauffage de la solution de composé du titane. Elle peut, dans certains cas, être réalisée en présence de germes de dioxyde de titane ou en présence de composés spécifiques permettant d'obtenir du dioxyde de titane de pureté plus élevée, comme ceux décrits dans EP-A-0 351 270.

Une fois l'hydrolyse réalisée, le dioxyde de titane précipité est séparé des eaux mères, puis séché, la poudre de dioxyde de titane obtenue peut être utilisée directement ou être redispersée dans un milieu liquide de manière à obtenir une dispersion colloïdale de dioxyde de titane.

Il est aussi possible, après la récupération du solide obtenu à la suite de l'opération d'hydrolyse, de neutraliser celui-ci et de lui faire subir au moins un lavage avant sa remise en dispersion. Le solide peut être récupéré, par exemple par centrifugation de la solution obtenue après hydrolyse. Il est ensuite neutralisé par une base, par exemple une solution d'ammoniaque, puis lavé par redispersion dans une solution aqueuse basifiée. Après séparation du solide de la phase aqueuse de lavage et éventuellement un ou plusieurs lavages du même type, le produit est remis en dispersion.

Dans la composition détergente, le taux de dioxyde de titane, exprimé en sec, peut-être d'au moins 0,1 % environ, de préférence de l'ordre de 0,1 à 5 %, tout particulièrement de l'ordre de 0,4 à 3 % en poids de ladite composition.

L'invention concerne également l'utilisation de dioxyde de titane sous forme de particules élémentaires présentant une taille inférieure à 100 nm, de préférence inférieure à 70 nm, tout particulièrement de l'ordre de 20 à 60 nm et une surface spécifique supérieure à 150 m²/g, de préférence supérieure à 200 m²/g, tout particulièrement de l'ordre de 200 à 300 m²/g, comme agent bactéricide et photo-oxydant dans une composition détergente.

Le dioxyde de titane est capable de détruire la matière organique vivante, il agit alors comme un agent bactéricide. Il détruit également la matière organique morte, c'est un agent photo-oxydant. Ces deux fonctions de l'oxyde de titane

peuvent être dues au processus photocatalytique et/ou au processus d'activation d'agent de blanchiment, décrits ci-dessus.

Selon l'invention, on entend par composition détergente aussi bien les formulations lessiviellles, notamment pour le lavage ménager ou industriel du linge que les compositions de nettoyage ou d'entretien des surfaces *dures* exposées à la lumière.

Dans le cas des compositions lessiviellles pour le lavage du linge, le dioxyde de titane est déposé sur le linge au moment du lavage, dans la machine à laver par exemple. L'effet bactéricide et/ou photo-oxydant intervient ensuite lorsque le linge encore mouillé est sorti de la machine et exposé à la lumière du soleil ou à un éclairage électrique.

A côté des particules élémentaires de dioxyde de titane, on peut trouver dans la composition détergente pour le linge divers additifs tels que :

- des AGENTS TENSIO-ACTIFS, en quantités correspondant à environ 3-40% en poids par rapport à la composition détergente, agents tensio-actifs tels que

agents tensio-actifs anioniques

. les alkylesters sulfonates de formule $R-CH(SO_3M)-COOR'$, où R représente un radical alkyle en C₈-20, de préférence en C₁₀-C₁₆, R' un radical alkyle en C₁-C₆, de préférence en C₁-C₃ et M un cation alcalin (sodium, potassium, lithium), ammonium substitué ou non substitué (méthyl-, diméthyl-, triméthyl-, tetraméthylammonium, diméthylpiperidinium ...) ou dérivé d'une alcanolamine (monoéthanolamine, diéthanolamine, triéthanolamine ...). On peut citer tout particulièrement les méthyl ester sulfonates dont les radical R est en C₁₄-C₁₆ ;

. les alkylsulfates de formule $ROSO_3M$, où R représente un radical alkyle ou hydroxyalkyle en C₁₀-C₂₄, de préférence en C₁₂-C₂₀ et tout particulièrement en C₁₂-C₁₈, M représentant un atome d'hydrogène ou un cation de même définition que ci-dessus, ainsi que leurs dérivés éthoxylénés (OE) et/ou propoxylénés (OP), présentant en moyenne de 0,5 à 6 motifs, de préférence de 0,5 à 3 motifs OE et/ou OP ;

. les alkylamides sulfates de formule $RCONHR'OSO_3M$ où R représente un radical alkyle en C₂-C₂₂, de préférence en C₆-C₂₀, R' un radical alkyle en C₂-C₃, M représentant un atome d'hydrogène ou un cation de même définition que ci-dessus, ainsi que leurs dérivés éthoxylénés (OE) et/ou propoxylénés (OP), présentant en moyenne de 0,5 à 60 motifs OE et/ou OP ;

. les sels d'acides gras saturés ou insaturés en C₈-C₂₄, de préférence en C₁₄-C₂₀, les alkylbenzènesulfonates en C₉-C₂₀, les alkylsulfonates primaires

ou secondaires en C₈-C₂₂, les alkylglycérol sulfonates, les acides polycarboxyliques sulfonés tels que ceux décrits dans GB-A-1 082 179, les sulfonates de paraffine, les N-acyl N-alkyltaurates, les alkylphosphates, les iséthionates, les alkylsuccinamates les alkylsulfosuccinates, les monoesters ou

5 diesters de sulfosuccinates, les N-acyl sarcosinates, les sulfates d'alkylglycosides, les polyéthoxycarboxylates, le cation étant un métal alcalin (sodium, potassium, lithium), un reste ammonium substitué ou non substitué (méthyl-, diméthyl-, triméthyl-, tetraméthylammonium, diméthylpiperidinium ...) ou

10 dérivé d'une alcanolamine (monoéthanolamine, diéthanolamine, triéthanolamine...);

agents tensio-actifs non-ioniques

les alkylphénols polyoxyalkylénés (polyéthoxyéthylénés, polyoxypropylénés, polyoxybutylénés) dont le substituant alkyle est en C₆-C₁₂ et contenant de 5 à 25 motifs oxyalkylènes ; à titre d'exemple, on peut citer les

15 TRITON X-45, X-114, X-100 ou X-102 commercialisés par Rohm & Haas Cy. ;

. les glucosamide, glucamide, glycérolamide ;

. les alcools aliphatiques en C₈-C₂₂ polyoxyalkylénés contenant de 1 à 25 motifs oxyalkylènes (oxyéthylène, oxypropylène) ; à titre d'exemple, on peut citer les

20 TERGITOL 15-S-9, TERGITOL 24-L-6 NMW commercialisés par Union Carbide Corp., NEODOL 45-9, NEODOL 23-65, NEODOL 45-7, NEODOL 45-4 commercialisés par Shell Chemical Cy., KYRO EOB commercialisé par The Procter & Gamble Cy.

. les produits résultant de la condensation de l'oxyde d'éthylène le composé résultant de la condensation de l'oxyde de propylène avec le propylène glycol,

25 tels les PLURONIC commercialisés par BASF ;

. les produits résultant de la condensation de l'oxyde d'éthylène le composé résultant de la condensation de l'oxyde de propylène avec l'éthylènediamine, tels les TETRONIC commercialisés par BASF ;

. les oxydes d'amines tels que les oxydes d'alkyl C₁₀-C₁₈ diméthylamines,

30 les oxydes d'alkoxy C₈-C₂₂ éthyl dihydroxy éthylamines ;

. les alkylpolyglycosides décrits dans US-A-4 565 647 ;

. les amides d'acides gras en C₈-C₂₀

. les acides gras éthoxylés

. les amides gras éthoxylés

35 . les amines éthoxylées

agents tensio-actifs cationiques

. les halogénures d'alkyldiméthylammonium

agents tensio-actifs amphotères et zwitterioniques

. les alkyl diméthylbétaines, les alkylamidopropyldiméthylbétaines, les alkyltriméthylsulfobétaines, les produits de condensation d'acides gras et d'hydrolysats de protéines.

- des AGENTS AMELIORANT LES PROPRIETES DES TENSIO-ACTIFS ("builders"),

- 5 en quantités correspondant à environ 5-50%, de préférence à environ 5-30% en poids pour les formules détergentes liquides, ou à environ 10-80%, de préférence 15-50% en poids pour les formules détergentes en poudres, tels que

agents ("builders") inorganiques

- 10 . les polyphosphates (tripolyphosphates, pyrophosphates, orthophosphates, hexamétaphosphates) de métaux alcalins, d'ammonium ou d'alcanolamines

. les tetraborates ou les précurseurs de borates

. les silicates, en particulier ceux présentant un rapport $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ de l'ordre de 1,6/1 à 3,2/1 et les silicates lamellaires décrits dans US-A-4 664 839

- 15 . les carbonates (bicarbonates, sesquicarbonates) alcalins ou alcalino-terreux

. les aminosilicates cristallins ou amorphes de métaux alcalins (sodium, potassium) ou d'ammonium, tels que les zéolithes A, P, X ... ; la zéolithe A de taille de particules de l'ordre de 0,1-10 micromètres est préférée

agents ("builders") organiques

- 20 . les polyphosphonates hydrosolubles (éthane 1-hydroxy-1, 1-diphosphonates, sels de méthylène diphosphonates ...)

. les sels hydrosolubles de polymères ou de copolymères carboxyliques ou leurs sels hydrosolubles tels que

- 25 . les éthers polycarboxylates (acide oxydisuccinique et ses sels, tartrate monosuccinic acide et ses sels, tartrate disuccinic acide et ses sels

. les éthers hydroxypolycarboxylates

. l'acide citrique et ses sels, l'acide mellitique, l'acide succinique et leurs sels

- 30 . les sels d'acides polyacétiques (éthylènediaminetetraacétates, nitrilotriacétates, N-(2 hydroxyéthyl)-nitrilodiacétates)

. les acides alkyl C5-C20 succiniques et leurs sels (2-dodécénylsuccinates, lauryl succinates,)

. les esters polyacétals carboxyliques

. l'acide polyaspartique, l'acide polyglutamique et leurs sels

- 35 . les polyimides dérivés de la polycondensation de l'acide aspartique et/ou de l'acide glutamique

. les dérivés polycarboxyméthylés de l'acide glutamique ou d'autres acides aminés

- des AGENTS DE BLANCHIMENT, en quantités d'environ 0,1-20%, de préférence environ 1-10% en poids, éventuellement associés à des ACTIVATEURS DE BLANCHIMENT, en quantités d'environ 0,1-60%, de préférence d'environ 0,5-40% en poids, agents et activateurs tels que

5 agents de blanchiment

 . les perborates tels que le perborate de sodium monohydraté ou tétrahydraté

 . les composés peroxygénés tels que le carbonate de sodium peroxyhydraté, le pyrophosphate peroxyhydraté, l'urée peroxyhydratée, le
10 peroxyde de sodium, le persulfate de de sodium de préférence associés à un activateur de blanchiment générant in situ dans le milieu lessiviel, un peroxyacide carboxylique ; parmi ces activateurs, on peut mentionner, la tetraacétyléthylène diamine, la tetraacétyl méthylène diamine, le tetraacétyl glycoluryl, le p-acétoxybenzène sulfonate de sodium, le pentaacétyl glucose, l'octaacétyl lactose
15 ...

 . les acides percarboxyliques et leurs sels (appelés "percarbonates") tels que le monoperoxyphthalate de magnésium hexahydraté, le métachloroperbenzoate de magnésium, l'acide 4-nonylamino-4-oxoperoxybutyrique, l'acide 6-nonylamino-6-oxoperoxyacproïque, l'acide
20 diperoxydodécanedioïque, le nonylamide de l'acide peroxysuccinique, l'acide décyldiperoxysuccinique.

Ces agents peuvent être associés à au moins un des agents anti-salissures ou anti-redéposition mentionnés ci-après.

25 Peuvent également être mentionnés des agents de blanchiment non oxygénés, agissant par photoactivation en présence d'oxygène, agents tels que les phthalocyanines d'aluminium et/ou de zinc sulfonées

- des AGENTS ANTI-SALISSURES, en quantités de l'ordre de 0,01-10%, de préférence environ 0,1-5%, et tout particulièrement de l'ordre de 0,2-3% en poids, agents tels que

30 . les dérivés cellulosiques tels que les hydroxyéthers de cellulose, la méthylcellulose, l'éthylcellulose, l'hydroxypropyl méthylcellulose, l'hydroxybutyl méthylcellulose

 . les polyvinylesters greffés sur des troncs polyalkylenes tels que les polyvinylacétates greffés sur des troncs polyoxyéthylènes (EP-A-219 048)

35 . les alcools polyvinyliques

 . les copolymères polyesters à base de motifs éthylène téréphtalate et/ou propylène téréphtalate et polyoxyéthylène téréphtalate, avec un rapport molaire (nombre de motifs) éthylène téréphtalate et/ou propylène téréphtalate / (nombre

de motifs) polyoxyéthylène téréphtalate de l'ordre de 1/10 à 10/1, de préférence de l'ordre de 1/1 à 9/1, les polyoxyéthylène téréphtalates présentant des unités polyoxyéthylène ayant un poids moléculaire de l'ordre de 300 à 5000, de préférence de l'ordre de 600 à 5000 (US-A-3 959 230, US-A-3 893 929, US-A-4

5 116 896, US-A-4 702 857, US-A-4 770 666) ;

. les oligomères polyesters sulfonés obtenus par sulfonation d'un oligomère dérivé de de l'alcool allylique éthoxylé, du diméthyltéréphtalate et du 1,2 propylène diol, présentant de 1 à 4 groupes sulfonés (US-A-4 968 451)

10 . les copolymères polyesters à base de motifs propylène téréphtalate et polyoxyéthylène téréphtalate et terminés par des motifs éthyles, méthyles (US-A-4 711 730) ou des oligomères polyesters terminés par des groupes alkylpolyéthoxy (US-A-4 702 857) ou des groupes anioniques sulfopolyéthoxy (US-A-4 721 580), sulfoaroyles (US-A-4 877 896)

15 . les polyesters-polyuréthanes obtenus par réaction d'un polyesters de masse moléculaire en nombre de 300-4000 obtenus à partir d'acide adipique et/ou d'acide téréphtalique et/ou d'acide sulfoisophtalique et d'un diol de masse inférieure à 300, sur un prépolymère à groupements isocyanates terminaux obtenus à partir d'un polyoxyéthylène glycol de masse moléculaire de 600-4000 et d'un diisocyanate ((FR-A-2 334 698)

20 - des AGENTS ANTI-REDEPOSITION, en quantités d'environ 0,01-10% en poids pour une composition détergente en poudre, d'environ 0,01-5% en poids pour une composition détergente liquide, agents tels que

. les monoamines ou polyamines éthoxylées, les polymères d'amines éthoxylées (US-A-4 597 898, EP-A-11 984)

25 . la carboxyméthylcellulose

. les oligomères polyesters sulfonés obtenus par condensation de l'acide isophtalique, du sulfosuccinate de diméthyle et de diéthylène glycol (FR-A-2 236 926)

. les polyvinylpyrrolidones

30 - des AGENTS CHELATANTS du fer et du magnésium, en quantités de l'ordre de 0,1-10%, de préférence de l'ordre de 0,1-3% en poids, agents tels que

. les aminocarboxylates tels que les éthylènediaminetétraacétates, hydroxyéthyl éthylènediaminetriacétates, nitrilotriacétates

. les aminophosphonates tels que les nitrilotris(méthylène phosphonates)

35 . les composés aromatiques polyfonctionnels tels que les dihydroxydisulfobenzènes

- des AGENTS DISPERSANTS POLYMERIQUES, en quantité de l'ordre de 0,1-7% en poids, pour contrôler la dureté en calcium et magnésium, agents tels que

- . les sels hydrosolubles d'acides polycarboxyliques de masse moléculaire de l'ordre de 2000 à 100 000, obtenus par polymérisation ou copolymérisation d'acides carboxyliques éthyléniquement insaturés tels que acide acrylique, acide ou anhydride maleique, acide fumarique, acide itaconique, acide aconitique, acide mesaconique, acide citraconique, acide méthylènemalonique, et tout particulièrement les polyacrylates de masse moléculaire de l'ordre de 2 000 à 10 000 (US-A-3 308 067), les copolymères d'acide acrylique et d'anhydride maleique de masse moléculaire de l'ordre de 5 000 à 75 000 (EP-A-66 915)

. les polyéthylèneglycols de masse moléculaire de l'ordre de 1000 à 50 000

- des AGENTS DE FLUORESCENCE (BRIGHTENERS), en quantité d'environ 0,05-1,2% en poids, agents tels que

- 15 les dérivés de stilbène, pyrazoline, coumarine, acide fumarique, acide cinnamique, azoles, methinecyanines, thiophènes ... ("The production and application of fluorescent brightening agents" - M. Zahradnik, publié par John Wiley & Sons, New York-1982-)

- des AGENTS SUPPRESSEURS DE MOUSSES, en quantités pouvant aller jusqu'à 5% en poids, agents tels que

- . les acides gras monocarboxyliques en C₁₀-C₂₄ ou leurs sels alcalins, d'ammonium ou alcanolamines, les triglycérides d'acides gras
- . les hydrocarbures saturés ou insaturés aliphatiques, alicycliques, aromatiques ou hétérocycliques, tels que les paraffines, les cires
- 25 . les N-alkylaminotriazines
- . les monostéarylphosphates, les monostéaryl alcool phosphates
- . les huiles ou résines polyorganosiloxanes éventuellement combinées avec des particules de silice

- des AGENTS ADOUCISSANTS, en quantités d'environ 0,5-10% en poids, agents tels que les argiles

- des ENZYMES en quantité pouvant aller jusqu'à 5mg en poids, de préférence de l'ordre de 0,05-3mg d'enzyme active /g de composition détergente, enzymes telles que

- . les protéases, amylases, lipases, cellulases, peroxydases (US-A-3 553 139, US-A-4 101 457, US-A-4 507 219, US-A-4 261 868)

- d'AUTRES ADDITIFS tels que

. des alcools (méthanol, éthanol, propanol, isopropanol, propanediol, éthylène glycol, glycérine)

- . des agents tampons
- . des parfums
- . des pigments.

L'utilisation du dioxyde de titane selon l'invention peut aussi se faire dans
 5 les compositions détergentes pour l'entretien des surfaces dures exposées à la lumière. Le taux de dioxyde de titane, exprimé en sec, peut-être d'au moins 0,1 % environ, de préférence de l'ordre de 0,1 à 5 %, tout particulièrement de l'ordre de 0,4 à 3 % en poids de ladite composition.

10 Les surfaces spécifiques exposées à la lumière peuvent être des carrelages, des vitres, des carrosseries d'automobiles, des surfaces industrielles,...

Dans ce cas, l'effet bactéricide et/ou photo-oxydant intervient dès que la surface exposée à la lumière se trouve en contact avec la composition
 15 détergente.

Dans le cas du lavage des vitres, les compositions détergentes peuvent être constituées de (pourcentages en poids) :

- particules de dioxyde de titane selon les taux mentionnés ci-dessus,
- surfactant organique non ionique, zwitterionique ou ampholytique, de
 20 préférence un surfactant peu moussant, à raison de 0,5 à 3%,
- solvant organique inerte type isopropanol, méthanol, éthanol, acétone, à raison de 10 à 30%.

La balance est composée d'eau désionisée ou d'un mélange eau/solvant.

25 Dans le cas du nettoyage des carrosseries de voitures, les compositions détergentes peuvent être constituées de (pourcentages en poids) :

- dioxyde de titane selon les taux mentionnés ci-dessus 0-10%
 - huiles silicones 0-10%
 - cire 10-30%
 - 30 - solvant 0-5%
 - silice amorphe 1-10%
 - surfactant organique non ionique, zwitterionique ou ampholytique 0-1%
 - agent épaississant (gomme xanthane par exemple)
- Le complément de la composition est constitué d'eau déminéralisée.

35 Les exemples suivants illustrent l'invention, sans en limiter, toutefois, sa portée.

EXEMPLES

Exemple 1 : synthèse d'une dispersion colloïdale de dioxyde de titane

5

Obtention d'un gel de dioxyde de titane

Une solution de sulfate de titanyle issue de l'attaque à l'acide sulfurique d'illménite est hydrolysée par élévation de la température. On centrifuge la solution obtenue après hydrolyse de manière à séparer les eaux mères acides du solide qui se présente sous la forme d'un gel.

10

Lavage du gel et dispersion

On neutralise sous agitation ce gel par NH_3 aqueux de concentration 1 M jusqu'à $\text{pH} = 8$ et à une concentration en TiO_2 de 10% en poids.

15

On réalise ensuite le lavage par une série d'opérations de centrifugation-repulpage (remise en dispersion). On effectue quatre premiers repulpages avec une solution diluée de NH_4NO_3 de concentration $7 \cdot 10^{-2}$ M toujours à une concentration en TiO_2 de 10% en poids.

On effectue le cinquième et dernier repulpage à $\text{pH} = 5$ avec NH_4NO_3 de concentration 1 M afin de désorber NH_4^+ .

20

Enfin, on réalise la peptisation par ajout de HNO_3 de concentration 1 M jusqu'à $\text{pH} = 1,6$ et de manière à avoir une concentration en TiO_2 de 15% en poids.

25

On obtient une dispersion colloïdale de dioxyde de titane sous forme anatase, dont les colloïdes ont une taille de 40 nm et présentent une surface spécifique de $250 \text{ m}^2/\text{g}$ après séchage à 200°C .

Exemple 2 : comparaison de l'activité photocatalytique d'un dioxyde de titane selon l'invention et d'un autre dioxyde de titane.

30

On réalise une solution aqueuse de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ contenant 0,05 g/l de Cr au degré d'oxydation VI. Le pH de la solution est de 5,3.

20 ml de cette solution sont introduits dans 3 béchers transparents de volume 50 ml.

35

Le premier est irradié par une lampe de mercure de 200 W pendant 1 h.

Dans le second, on ajoute une poudre de dioxyde de titane présentant une surface spécifique après chauffage à 200°C de $9 \text{ m}^2/\text{g}$, et une taille de particules

élémentaires de 200 nm, puis on irradie le bécher dans les mêmes conditions que le premier.

5 Dans le troisième, on ajoute du dioxyde de titane présentant une surface spécifique après chauffage à 200°C de 187 m²/g, et une taille de particules élémentaires de 35 nm, puis on irradie le bécher dans les mêmes conditions que les deux autres.

10 Après irradiation, on sépare par centrifugation le dioxyde de titane des solutions des deuxième et troisième béchers, puis on dose dans chacune des solutions obtenues le Cr total par adsorption atomique, ainsi que le Cr (VI) par spectrométrie UV visible à 346 nm. On mesure ainsi le pourcentage de Cr(VI) réduit en Cr(III) au cours de l'irradiation.

Les résultats sont les suivants :

	Bécher 1	Bécher 2	Bécher 3
surface spécifique		9 m ² /g	187 m ² /g
% Cr(VI) réduit	0%	29,5%	100%

15

On constate que le dioxyde de titane possède bien une action photocatalytique : le Cr (VI) de couleur jaune est réduit en Cr (III) de couleur verte et d'autre part, on observe que le dioxyde de titane présentant la surface spécifique la plus élevée a une activité photocatalytique nettement supérieure à

20

celle du dioxyde de titane de faible surface spécifique.

Exemple 3 : comparaison de l'effet bactéricide d'une dispersion colloïdale de dioxyde de titane selon l'invention et d'un autre dioxyde de titane.

25

Une souche de moisissure *S. Cerevisiae* est cultivée pendant 12 h sous condition aérobie. Les cellules obtenues sont récupérées et mises en suspension dans une solution tampon de phosphate de concentration 0,1 M et de pH = 7. La concentration des cellules est mesurée par un hémacytomètre.

On divise cette suspension en deux suspensions.

30

Dans l'une, on introduit une poudre de dioxyde de titane présentant une surface spécifique de 35 m²/g après séchage à 200°C, une taille de particules élémentaires de 40 nm et commercialisée sous forme de dispersion par Nippon Aerosil Ltd sous le nom P-25

Dans l'autre, on introduit la poudre de dioxyde de titane obtenue à l'exemple 1 (après séchage) et présentant une surface spécifique de 250 m²/g et une taille de particules élémentaires de 45 nm

Les poudres de dioxyde de titane sont introduites de telle manière que la concentration soit de 10⁴ cellules par mg de dioxyde de titane. Puis les mélanges sont irradiés pendant 90 min par une lampe Xénon de 300 W.

On mesure au bout de 60, puis 90 min le pourcentage de cellules tuées. Le comptage des cellules est fait par la méthode de comptage des colonies sur boîte de Pétri.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

	TiO ₂ de surface spécifique 35 m ² /g	TiO ₂ de surface spécifique 250 m ² /g
Pourcentage de cellules tuées		
à 60 min	50%	80%
à 90 min	70%	90%

On observe que le dioxyde de titane selon l'invention est bien plus efficace qu'un dioxyde de titane de plus petite surface spécifique.

Exemple 4 : Formulation pour lavage des vitres.

On prépare une formulation pour lavage des vitres par mélange des constituants suivants :

Isopropanol	20 %
eau désionisée	75 %
PLURONIC F 48® (polyéthylène glycol oxyéthyléné)	2 %
dispersion colloïdale d'oxyde de titane de l'exemple 1	3 %

Exemple 5 : Formulation pour nettoyage de carrosseries de voitures

On prépare une formulation pour nettoyage de carrosseries de voitures par mélange des constituants suivants :

huile polydiméthylsiloxane (viscosité 1000 mPas. à 25° C)	5 %
huile polydiméthylsiloxane (viscosité 3000 mPas à 25° C)	1 %
cire carnauba	5 %
essence white spirit	15 %

5	. silice amorphe TIXOSIL 38®	3 %
	. lauryl éther sulfate (3 motifs oxyéthylène)	2 %
	. alcool aliphatique en C ₁₂ éthoxylé (6 motifs oxyéthylène)	3 %
	. gomme xanthane RHODOPOL 23®	0,5 %
	. oxyde de titane de l'exemple 1	3 %
	. eau déminéralisée	62,5 %

REVENDECATIONS

1. Composition détergente caractérisée en ce qu'elle comprend du dioxyde de titane sous forme de particules élémentaires de taille inférieure à 100 nm, de préférence inférieure à 70 nm, tout particulièrement de l'ordre de 20 à 60 nm et de surface spécifique supérieure à 150 m²/g, de préférence supérieure à 200 m²/g, tout particulièrement de l'ordre de 200 à 300 m²/g.
2. Composition détergente selon la revendication 1 caractérisée en ce que les particules élémentaires de dioxyde de titane sont présentes sous la forme d'une dispersion colloïdale.
3. Composition détergente selon la revendication 2 caractérisée en ce que la dispersion aqueuse colloïdale de dioxyde de titane présente un taux d'extrait sec compris entre 5 et 30%, de préférence compris entre 10 et 20%.
4. Composition détergente selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisée en ce que le taux de dioxyde de titane exprimé en sec est d'au moins 0,1% environ, de préférence de l'ordre de 0,1 à 5%, tout particulièrement de l'ordre de 0,4 à 3%.
5. Utilisation de dioxyde de titane sous forme de particules élémentaires présentant une taille inférieure à 100 nm, de préférence inférieure à 70 nm, tout particulièrement de l'ordre de 20 à 60 nm et une surface spécifique supérieure à 150 m²/g, de préférence supérieure à 200 m²/g, tout particulièrement de l'ordre de 200 à 300 m²/g, comme agent bactéricide et photo-oxydant dans une composition détergente.
6. Utilisation selon la revendication 5 dans les compositions lessiviellles pour le lavage du linge .
7. Utilisation selon la revendication 5 dans les compositions détergentes pour l'entretien des surfaces dures exposées à la lumière
8. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 5 à 7, caractérisée en ce que le taux de dioxyde de titane, exprimé en sec, utilisé est d'au moins

0,1 % environ, de préférence de l'ordre de 0,1 à 5 %, tout particulièrement de l'ordre de 0,4 à 3 % en poids de ladite composition.

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIREétabli sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

2729673

N° d'enregistrement
nationalFA 509335
FR 9500821

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	US-A-4 750 942 (VAN DIJK JAKOB ET AL.) 14 Juin 1988 * colonne 2, ligne 1 - ligne 41; revendication 1 *	1-4
A	US-A-3 758 408 (RAMACHANDRAN P. ET AL.) 11 Septembre 1973 * le document en entier *	1,5,6
A	US-A-4 968 446 (AHMED FAHIM U. ET AL.) 6 Novembre 1990 * colonne 6, ligne 28 - colonne 7, ligne 22; revendications 1-3,9 *	1,4
A	US-A-4 557 854 (PLUEDDEMANN EDWIN P.) 10 Décembre 1985 * colonne 3, ligne 25 - colonne 4, ligne 21; revendications 1,2 *	1,5,6
A	US-A-4 164 478 (NISHIO ET AL.) 14 Août 1979 * revendications 1,9 *	1,5,6
A	US-A-4 721 581 (RAMACHANDRAN PALLASSANA N. ET AL.) 26 Janvier 1988 * colonne 6, ligne 25 - ligne 39; revendication 1; exemple 2 *	1,5,6
A	US-A-4 561 994 (RUBIN FRED K. ET AL.) 31 Décembre 1985 * colonne 2, ligne 1 - ligne 57; revendications *	1
A	US-A-5 094 771 (AHMED FAHIM U. ET AL.) 10 Mars 1992 * colonne 7, ligne 65 - colonne 8, ligne 57; revendications 1,4,9,10 *	1
-/-		
Date d'achèvement de la recherche		Examinateur
24 Octobre 1995		Serbetsoğlu, A
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'un moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons A : membre de la même famille, document correspondant		

1
EPO FORM 1503 (2.9.92) (PACU)

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	US-A-5 096 608 (SMALL LEONARD E. ET AL.) 17 Mars 1992 * revendication 1; tableaux 2,5 * -----	1
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. CL.6)
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
24 Octobre 1995		Serbetsoglou, A
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>I : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons</p> <p>Δ : membre de la même famille, document correspondant</p>		

